



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01M 4/58</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/22687</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05614</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月12日(12.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/287397 1998年10月9日(09.10.98) JP 60/121,436 1999年2月23日(23.02.99) US</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 西村邦夫(NISHIMURA, Kumio)(JP/JP) 須藤彰孝(SUDOH, Akinori)(JP/JP) 外輪千明(SOTOWA, Chiaki)(JP/JP) 〒210-0858 神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社 総合研究所 生産技術センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CARBONACEOUS MATERIAL FOR CELL AND CELL CONTAINING THE CARBONACEOUS MATERIAL</p> <p>(54)発明の名称 電池用炭素材料及び該炭素材料を用いた電池</p> <div data-bbox="516 1260 1120 1715"> <p>a 発熱量</p> <p>b 速度 → T</p> <p>c 重量減 (%)</p> <p>a. QUANTITY OF HEAT GENERATED b. TEMPERATURE c. WEIGHT LOSS (%)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A carbonaceous material which is a graphite powder having a specific surface area of 3 m<sup>2</sup>/g or smaller, an aspect ratio of 6 or lower, and a tap density of 0.8 g/cm<sup>3</sup> or higher, or having a tap density of 0.8 g/cm<sup>3</sup> or higher and an oxidation initiation temperature of 600 °C or higher, or having a bulk density of 0.8 g/cm<sup>3</sup> or higher, a specific surface area of 3 m<sup>2</sup>/g or smaller, and an electrical resistivity in a specific powdery state of 0.06 Ωcm or lower; and a cell containing it as a negative electrode material. The cell has a large discharge capacity, excellent suitability for charge/discharge cycles, and a high charge/discharge efficiency.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

SECRET

(57)要約

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FF	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロバキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	LN	スウェーデン
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	NG	ナイジェリア
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MA	モロッコ	NI	ニカラガ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	NL	オランダ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	NO	ノルウェー
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	NZ	ニュージーランド
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア		
CA	カナダ	HU	ハンガリー		共和国		
CC	中央アフリカ	ID	インドネシア	ML	マリ		
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MN	モンゴル		
CH	スイス	IN	インド	MR	モーリタニア		
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ		
CM	カメルーン	JP	日本	MX	メキシコ		
CN	中国			NE	ニジェール		
CO	コロンビア			NL	オランダ		
CR	コスタリカ			NO	ノルウェー		
CU	キューバ			NZ	ニュージーランド		

## 明細書

## 電池用炭素材料及び該炭素材料を用いた電池

## 技術分野

本発明は、リチウム電池用炭素材料に関し、特に放電容量及び充放電効率が高く、サイクル特性に優れたリチウム電池用炭素材料に関する。

本明細書は日本国への特許出願（特願平 10-287397）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取りこまれるものとする。

## 背景技術

近年、携帯電話、小型ビデオカメラ、携帯型ノートパソコン等のポータブル機器の発展が著しく、それに使用する電源としてNi-水素二次電池やリチウム二次電池等の小型二次電池の需要が高まっている。

特に最も卑な金属であるリチウムを用いた非水溶媒系のリチウム電池は、小型、軽量、かつ高エネルギー密度の電池を実現できる可能性が高く、盛んに開発されている。

しかし金属リチウムを負極として用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことにより、デンドライト状の針状リチウム結晶を生じやすく、それがセパレーターを突き破って短絡しショートすることがあった。

その問題を解決する有効な方法として、負極に炭化あるいは黒鉛化された炭素材料を用い、リチウムイオンを含有する非水溶媒を電解液とするリチウムイオン二次電池が提案され実用化されている。

すなわち、炭素内にリチウムイオンがドーピング、挿入（インターカレーション）等をした場合充電、脱ドーピング、放出（デインターカレーション）した場合放電となるように充放電反応を起こさせることで、金属リチウムの析出を抑制し、完全に使用することを可能にしたのである。ただしこの反応機構については盛んに研究されているものの現時点では完全に解明されていない。このリチウム二次電池は負極に天然黒鉛、人造黒鉛、ピッチ系炭素粒子、ピッチ系炭素繊維、気相法炭素繊維から、更に難黒鉛系の低温処理焼成品などの炭素材料を、その活

物質にリチウムを用いる。

リチウム電池において放電容量を高めるためには、できるだけ炭素内に取込まれるリチウムの量を多くする必要がある。また取込まれたリチウムは放電時に容易に放出される必要があり、この取込みと放出とが円滑に行われ、繰り返しのによっても両者のバランスがあまり変わらないのが望ましい。それによって電流効率が高く、またサイクル寿命が長くなる。

炭素（黒鉛）材料に取込まれるリチウムの量は黒鉛の結晶性が高い程多くなると云われている。一般に黒鉛の結晶性は、黒鉛化温度が高い程よくなるが、通常黒鉛化温度は3200℃位が限度であり、温度条件だけでは黒鉛の結晶化には一定の限界がある。これを打開するために特開平8-31422に記載された方法では、炭素粉末にほう素（B）を添加し、黒鉛化処理することにより結晶性を上げている。また特開平9-259886に記載された方法では、特殊な炭素を処理することにより黒鉛粉末の結晶性をよくするとともに比表面積を小さくしている。

リチウム電池において黒鉛粉末はバインダーを用いてペーストにし、これを金属箔又は金属メッシュ等に塗布成形して電極（負極）にされるが、その粉末は比表面積が小さい方が望ましいとされている。その理由は、黒鉛の粉末表面には電解液等からなる不動態皮膜が形成され、それが粉末の比表面積が大きくなるにしたがって多くなるからである。この不動態皮膜の生成は、リチウムの利用効率を下げる大きな要因となっている。炭素材料は、活性が高いと電解液を分解し、サイクル寿命を短くするので、できるだけ活性は低い方が望ましい。それには化学的な活性（反応性）の低い炭素材料を用いること、また比表面積は小さい方がよい。さらに、粉体の比表面積が大きくなると極板に成形するときのバインダーの使用量が多くなり、それだけ黒鉛粒子がバインダーにより被覆される割合が高くなる。その結果、黒鉛粒子と電解液との接触割合が低下するために、充放電容量が低下する。

電池は高容量になればなるほど、大量の電流を充放電するので、従来にも増して、高い電極の導電性が要求される。即ち、材料の導電性が悪かったり、塗布性が不良で、大量のバインダーを要する材料では、電極板自体の抵抗値も高くなり、

放電容量やクーロン効率の低下を招くだけでなく、発熱量のアップや部分的な発熱、また、デンドライトの生成の危険性があり、安全上も好ましくない。そのため、炭素自身の導電性が良く、塗布性能も優れた材料であり且つ、充放電能力も共に向上できる炭素材料の開発が必要となる。黒鉛粉末を得る方法については、コークス等を粉砕してから黒鉛化する方法と、黒鉛化してから粉砕する方法があり、特開平6-295725では後者の方法を採用している。黒鉛化処理した後、粉砕すると、結晶がよく発達し、硬く強度があるために粉砕が容易ではない。しかも、黒鉛材を粉砕するには、大きな力が必要であるだけでなく、力を加えれば加えるほど粉砕時に微粉が多く発生し、粒子の形状が鱗片状に成り易く、アスペクト比も大きくなる。そしてアスペクト比が大きいということは板状晶の粉末が多いことにつながり、粉末の比表面積が大きくなって電池の性能が低下する。

黒鉛の結晶性を高め、また黒鉛粉末の比表面積を小さくすることにより、放電容量を上げることができるが、それだけでは十分ではない。黒鉛粉末の形状に由来する電解液の浸透性、あるいは電極に形成する際の黒鉛粒子の充填率なども電池特性に関与する。上記の特許ではこのような問題については特に触れられていない。その他、黒鉛粉末の活性（反応性）、導電性なども考慮する必要がある。

#### 発明の開示

本発明は、黒鉛化される前の炭素粉末特性をあらかじめ制御することにより、放電容量が大きく、充放電効率、サイクル特性に優れ、塗布性能が良好で、更に電極中の炭素密度を高められるリチウム電池用炭素材料を提供することを目的とする。さらに本発明は活性の低い炭素材料、粉末の電気比抵抗の低い炭素材料を提供することを目的とする。また、それら炭素材料を原料として用いた負極用ペースト、及びそれらを主原料に用いた負極を使用した電池を提供することを目的とする。

本発明は、以下の各発明からなる。

- (1) 比表面積が  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、アスペクト比が6以下、タッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g/cm}^3$  以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
- (2) 黒鉛粉末の酸化開始温度が  $600^\circ\text{C}$  以上である上記(1)に記載のリチウ

ム電池用炭素材料。

(3) 黒鉛粉末を加圧し、該粉末の嵩密度を $1.5 \text{ g/cm}^3$ としたときの加圧方向に対して直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下である上記(1)または(2)に記載のリチウム電池用炭素材料。

(4) タッピング嵩密度が $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上、酸化開始温度が $600^\circ\text{C}$ 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。

(5) 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である上記(4)に記載のリチウム電池用炭素材料。

(6) アスペクト比が6以下である上記(4)または(5)に記載のリチウム電池用炭素材料。

(7) 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、タッピング嵩密度が $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛粉末であって、該粉末を加圧し、粉末の嵩密度を $1.5 \text{ g/cm}^3$ としたときの加圧方向に対して直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下であるリチウム電池用炭素材料。

(8) 黒鉛粉末の平均粒径が $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である上記(1)～(7)のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(9) 黒鉛粉末が粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下及び／または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない上記(1)～(8)のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(10) 黒鉛粉末のC<sub>o</sub>値が $6.745 \text{ \AA}$ 以下である上記(1)～(9)のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(11) 黒鉛粉末にほう素を含む上記(1)～(10)のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(12) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の黒鉛粉末を主原料とし、ポリビニリデンフルオライド粉末を添加、混練した電池負極用ペースト。

(13) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池。

(14) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の黒鉛粉末を負極の主原料としたリチウム電池。

本発明の黒鉛粉末はアスペクト比が小さいことから、粒子は鱗片状のものが少ない。粒子が鱗片状であると、電極の表面層で粒子が面に沿って配列し、そのために電解液の浸透性が悪くなる。本発明の黒鉛粉末の粒子は、球状に近いものなので、電解液の浸透性は良好である。

また鱗片状粒子が少ないこと、及び粒径が $5\mu\text{m}$ 以下のような微細な粒子を除く等により、粉末の嵩密度が高い。嵩密度が高ければ、単位容積当りの黒鉛粒子が多く、したがってリチウムのインターカレーション率を上げることができる。

本発明の黒鉛粉末は、コークス等を粉碎後に黒鉛化すること、及び微細な粒子を除く等により、比表面積が小さく、そのために粒子表面に電解液による不動態皮膜が形成されることがなく、また比表面積が小さいことから、電極形成の際、バインダーが少なくすみ、黒鉛粒子と電解液との接触がバインダーによって妨げられることが少ない。

またコークス等の粉末にほう素を添加し、黒鉛化することにより黒鉛化度（結晶性）を上げることができ、これによって黒鉛格子内へのリチウムのインターカレーション率が高まる。

今一つの重要な発明はBを添加することによって、耐酸化性を向上させたことと、粉体の電気抵抗を下げ、導電性を著しく向上させたことである。

そして、耐酸化性の向上は粒子表面の活性を低下させることに、また導電性の向上はインターカレーション能力アップにつながる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、TG/DTA測定による黒鉛粉末の発熱量と重量減を表わす曲線である。

図2は、黒鉛粉末の電気抵抗測定装置の断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の第1は上記した特定の比表面積、アスペクト比、タッピング嵩密度を有する黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料であり、この炭素材料は特にリチウム電池の負極として適したものである。

リチウム電池の電極では黒鉛粉末の比表面積は小さい方がよい。本発明の黒鉛粉末の比表面積（BET法）は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、黒鉛粉末の表面活性が高くなり、電解液の分解等によって、クーロン効率が低下する。更には、電極に成形する際にバインダーを多く必要とし、バインダーによる黒鉛粒子の被覆率が高くなり、電池の放電容量が低下する。また前記したように、活性が高くなると電解液等による黒鉛粒子表面が不動態化し、性能低下も起り易くなる。この比表面積を小さくするには、粒子径、粒子形状、粒度分布、表面性状等は重要な因子であり、中でもできるだけ球状に近い粒子にすることが好ましい。

更に電池の容量を高めるためには、黒鉛粒子の充填密度を上げることが重要である。そのためにも黒鉛粉末粒子は鱗片状でなく、できるだけ球状に近いものが好ましい。この粒子の形状をアスペクト比で表わすと、本発明の黒鉛粉末粒子のアスペクト比は6以下、好ましくは5以下である。アスペクト比は、一般に粒子の（長軸の長さ）／（短軸の長さ）の比で表わされ、その値は粒子の顕微鏡写真等から求めることもできるが、本発明ではアスペクト比を次のようにして算出した。

まず、レーザー回折散乱法で算出した平均粒子径Aと、電気的検地法（コールタ・カウンタ法）により算出した平均粒子径Bを求める。ここで各測定原理から、Aは粒子の最大長さとした球の直径、Bは粒子と体積を同じにした球の直径と見なせる。そして粒子を円板と仮定し、この円板の底面直径をA、体積を $4/3 \times (B/2)^3 \pi = C$ とした場合、円板の厚み $T = C / (A/2)^2 \pi$ で算出できる。したがってアスペクト比は $A/T$ で得られる。

一般に、黒鉛を粉碎すると、鱗片状になる場合が多く、特に高温処理すればする程、黒鉛化後に粉碎した際に鱗片状になり易い傾向がある。またその粉末は粒度が細かいもの程、粉碎に強力な力がかかるため、鱗片状になり易い。電池の電極板は、黒鉛粉末を含むペーストを、アルミ等の金属メッシュあるいは金属板の表面に塗布し、圧着して作られるが、その際に黒鉛粉末のアスペクト比が6を超えると、鱗片状黒鉛粒子が配向し、表面が鏡面のような傾向がある。その結果、電極板中への電解液の浸透性が悪くなり、電池の放電容量が下がる。また鱗



片状黒鉛は粒子充填性が悪く、電極中の黒鉛密度を下げることになる。

リチウム電池の電極となる黒鉛粉末は、できるだけ充填性がよい。即ち嵩密度が高い程、電池の放電容量は高くなる。本発明の黒鉛粉末はタッピング嵩密度が  $0.8 \text{ g/cm}^3$  以上、好ましくは  $0.9 \text{ g/cm}^3$  以上である。

本発明におけるタッピング嵩密度は次のようにして測定する。

まず、一定量の黒鉛粉末（ $6.0 \text{ g}$ ）を秤量して、 $15 \text{ mm}$   $\phi$  の測定用セルに入れ、タッピング装置にセットする。落下高さを  $45 \text{ mm}$ 、タッピング速度を  $2 \text{ sec/回}$  とし、 $400$  回自由落下させた後、その体積を測定する。そして重量と体積の関係から嵩密度を算出する。

黒鉛粉末のタッピング嵩密度は、粉末の粒径、形状、更には表面性状等に関係し、粒子の平均粒径が同一でも粒度分布によって異なる。従って、鱗片状の粒子が多かったり、微粉が多いとタッピング嵩密度は上らない。例えば、単に黒鉛材料を平均粒径  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  程度に粉碎したのでは、微粉が多く含まれ、タッピング嵩密度を  $0.8 \text{ g/cm}^3$  以上にするのはかなり困難である。本発明の黒鉛粉末は微粉はできるだけ少なく、タッピング嵩密度は高いがアスペクト比が上記したように黒鉛粉末としては小さく、即ち鱗片状でないか、あるいは鱗片の程度が低いので電解液の浸透を妨げるようなことはないし、充填密度も高くできる。

リチウム電池に使用される黒鉛粉末は、上記したように活性が低い方がよい。また導電性は高いほうがよい。この活性の指標として、黒鉛粉末の酸化開始温度を取り上げることができる。活性が高いと一般的には酸化開始温度が低い。

上記した比表面積、アスペクト比、タッピング嵩密度をもつ本発明の黒鉛粉末は酸化開始温度（測定条件は後述）が好ましくは  $600^\circ\text{C}$  以上であり、また電気比抵抗（測定条件は後述）で表わした導電性は、好ましくは  $0.06 \Omega\cdot\text{cm}$  以下である。

本発明の第2は、前記した特定の酸化開始温度とタッピング嵩密度とを有するリチウム電池用炭素材料である。黒鉛粉末の酸化開始温度は、黒鉛の活性度の一つの尺度であり、酸化開始温度が高いものは活性度が低く電池として望ましい。

本発明において、酸化開始温度は以下の測定法及び条件で測定するものとする。即ち通常のTG/DTA測定装置（熱重量測定／示差熱分析）を用いて、Air

気流中で温度上昇させたときの酸化による発熱量と重量減を測定する。このときの定性的な状態を図1に示す。図1において、横軸は所定の昇温速度による温度、曲線Aは示差熱分析による発熱量曲線（縦軸左対応）、曲線Bは熱重量測定による重量減曲線（縦軸右対応）である。試料を昇温していくと酸化により発熱し、その開始温度が図1のT点に現れる。また試料が酸化されると重量減が生じ、曲線Bのようになるが、重量減はT点よりやや遅れ、しかもその減少開始点も発熱量の開始点ほど鋭敏でない。そこで本発明では、この発熱量の開始点Tをもって酸化開始温度とする。測定条件は試料5mgで、空気の流量は100ml/min、昇温速度は10℃/minである。試料はリチウム電池に使用される夫々の粒度の黒鉛粉末である。したがって、同じ材料の黒鉛粉末であっても、例えば粒度が小さくなると、多少酸化開始温度は低くなる傾向がある。

上記の測定法において、本発明の第2の黒鉛粉末の酸化開始温度は、600℃以上である。酸化開始温度は、黒鉛粉末の化学的な活性のみならず、粉末形状、比表面積等にも関係する。化学的な活性を低くするには、コークス等の易黒鉛化炭素材料等を原料とした黒鉛が好ましい。粉末の形状については、前記の規定によるアスペクト比が6以下が好ましく、また比表面積は3m<sup>2</sup>/g以下が好ましい。

黒鉛粉末の嵩密度は、電池の容量を高めるため、第1発明同様0.8g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは0.9g/cm<sup>3</sup>以上とする。また後述する黒鉛粉末の電気比抵抗を0.06Ωcm以下とすることもできる。

本発明の第3は、前記した特定の電気比抵抗、比表面積、タッピング嵩密度とを有するリチウム電池用炭素材料である。黒鉛粉末の電気比抵抗が高い、即ち導電性が低いと、電池の放電容量やクーロン効率の低下を招くだけでなく、発熱量が増大する。第3の発明における電気比抵抗は、0.06Ωcm以下である。この電気比抵抗は次のようにして測定する。その測定法を図2に示す。

図2において1は銅板からなる電極、2は樹脂からなる圧縮ロッド、3は受け台、4は側枠で、いずれも樹脂からなる。5は試料の黒鉛粉末である。6は試料の下端で、紙面に垂直方向の中央部に設けられている電圧測定端子である。

この図2に示す四端子法を用いて、以下のようにして試料の電気比抵抗を測定する。試料を圧縮ロッド2により圧縮する。電極1より電流（I）を流す。端子

6により端子間の電圧（V）を測定する。このときの電圧は試料を圧縮ロッドにより嵩密度を $1.5 \text{ g/cm}^3$ としたときの値を用いる。試料の電気抵抗（端子間）を $R (\Omega)$ とすると $R = V / I$ となる。これから $\rho = R \cdot S / L$ により電気比抵抗を求めることができる。（ $\rho$ ：電気比抵抗、 $S$ ＝試料の通電方向、即ち加圧方向に対し、直角方向の断面積（ $\text{cm}^2$ ）、 $L$ は端子6間の距離（ $\text{cm}$ ）である。）実際の測定では試料は直角方向の断面は横が約 $1 \text{ cm}$ 、縦（高さ）が約 $0.5 \sim 1 \text{ cm}$ 、通電方向の長さ $4 \text{ cm}$ 、端子間の距離（ $L$ ）は $1 \text{ cm}$ である。

黒鉛粉末の導電性を高めるには、黒鉛自体の導電性を高めることが必要であり、そのためには結晶性の向上が必要である。そのため、例えば、易黒鉛化性の原料から製造された黒鉛を用いたり、あるいは黒鉛化の温度を高める。さらにほう素（B）等の黒鉛化触媒を用いて、黒鉛の結晶性を高めることも効果がある。また黒鉛の粒子同士の接点数を少なくすること、即ち微粉の含有量を少なくすることも有効である。導電性の点からは、黒鉛粒子は大きい方がよいが、電池の電極として塗布される黒鉛粉末の層の厚さには制限があり、あまり大きな黒鉛粒子を用いることはできない。したがって、電極として支障のない範囲で、黒鉛粉末の平均粒径をできるだけ大きくする。

第3の発明における比表面積、タッピング嵩密度は、第1の発明と同様、夫々 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $0.9 \text{ g/cm}^3$ 以上である。またアスペクト比は6以下が好ましく、さらに好ましくは5以下である。さらに黒鉛粉末の酸化開始温度を、前記同様 $600^\circ\text{C}$ 以上とすることができる。

本発明（上記の第1～第3の発明）の黒鉛粉末は、できるだけ結晶性がよいものが望ましく、六角網面層が積み重なった黒鉛構造の格子間隔（ $C_o$ ）が $6.745 \text{ \AA}$ 以下が好ましく、より好ましくは $6.730 \text{ \AA}$ 以下、さらに好ましくは $6.720 \text{ \AA}$ 以下である。このように黒鉛粉末の結晶化を高めることにより電池の充放電容量が向上し、また電気比抵抗を下げることができる。

黒鉛粉末にはほう素（B）、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素、その他の黒鉛化触媒を含有させることができる。なかでも、ほう素は効果的で炭素粉末にBを添加し、黒鉛化すると黒鉛化度（結晶化度）が上り、 $C_o$ 値が小さくなる。また同じ結晶化度の黒鉛にするのにBを添加した場合は、添加しない場合に比べて

処理温度を低くできる。Bの含有量は黒鉛結晶内に固溶する範囲でよく、それ以上多くしても触媒としての作用は上らない。その上限は10重量%程度である。即ち本発明の黒鉛粉末にはBを10重量%以下程度、好ましくは5重量%以下含有させることができる。

本発明における黒鉛粉末の粒度は、平均粒径で8～30  $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは10～25  $\mu\text{m}$ である。この平均粒径は、レーザー回折散乱法、具体的には日機装（株）製のマイクロトラックHRA装置で測定した。その測定条件は、サンプル50mgを秤量し、50mlの蒸留水に添加する。更に2% Triton（界面活性剤）水溶液0.2mlを加えて3分間超音波分散させた後、本装置で測定したものである。

黒鉛粉末の平均粒径が8  $\mu\text{m}$ より小さいと、アスペクト比が大きくなり易いだけでなく、比表面積が大きくなり、その値を本発明の範囲である3  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下とするのが難しくなり、また粉末のタッピング嵩密度も上らない。その結果電圧の平坦性が悪く、電池を組み難くなる。電圧の平坦性とは、充放電カーブの平坦性のことである。即ち金属Liを基準電極とし、炭素電極にLiをインターカレーション/デインターカレーションさせることで、定電流充放電を行う電池の場合、この充放電カーブには100mV付近にプラトーな領域が長く続く。この部分の電圧変化が小さく、長いことが好ましく、平坦性の指標になる。電池の容量は、このプラトー領域とそれに続く急激な電圧上昇をともなった粒子表面へのLiの吸着/脱離によるトラッピングの領域との和になる。トラッピング領域は粒子の表面積が大きくなると増大し、結果として平坦性の低下を招く。そして平坦性の低下は、電池に組んだ場合電圧変動となって現れ、安定した電圧を必要とする装置の場合には、使用できる領域がせばめられて容量低下となるので好ましくない。

黒鉛粉末を用いて電極を形成するには、一般に黒鉛粉末をバインダーによりペーストとし、それを金属板等の上に塗布する方法が採られている。粉末の平均粒径が8  $\mu\text{m}$ 未満の場合だと、8  $\mu\text{m}$ より小さい微粉がかなり含まれていることになり、ペーストの粘性が上り塗布性も悪くなる。したがってこの点からも粉末の平均粒径は8  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。また平均粒径が8  $\mu\text{m}$ より小さかったり、あるいは3  $\mu\text{m}$ より小さい粒子を含むと粉末の活性が高くなり、また粉末の電気比

抵抗が高くなる。この場合に粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子は分級等により除去すればさらに好ましい。

黒鉛粉末の粒度の上限は、上記のペーストにより形成される黒鉛粉末層の厚さが通常 $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるので、この点から制限される。黒鉛粒子をできるだけ均一に分布させるには、黒鉛粉末の平均粒径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに黒鉛粉末の中に $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上のような大きな粒子が混入していると電極表面に凹凸が多くなり、電池に使用されるセパレーターを傷つける原因ともなる。

これらのことから、本発明の黒鉛粉末は平均粒径が $8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子及び／または $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去し、これらの粒子が実質的に含まない（ $5\text{重量}\%$ 以下）黒鉛粉末である。 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子及び $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除いた場合の黒鉛粉末の平均粒径は $10\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ となる。

本発明の黒鉛粉末は以下のようにして製造することができる。

黒鉛粉末を得るには、通常は先ずコークスを製造する。コークスの原料は石油系ピッチ、石炭系のピッチなどが用いられる。これらの原料を炭化してコークスとする。コークスから黒鉛粉末にするには一般的にはコークスを粉碎後黒鉛化处理する方法、コークス自体を黒鉛化した後粉碎する方法、あるいはコークスにバインダーを加え成形、焼成した焼成品（コークス及びこの焼成品を併せてコークス等という）を黒鉛化处理後粉碎して粉末とする方法等がある。

ところがコークス等を黒鉛化後に粉碎すると、結晶が発達しているので、粉碎した際に鱗片状の粉末になり易い。したがって本発明においてアスペクト比の小さい、即ちできるだけ球状に近い粉末粒子とするためには、黒鉛化していないコークス等を粉碎し、これを分級等して所定の粒度と比表面積に調整した後、これを黒鉛化处理するのが望ましい。原料のコークス等はできるだけ、結晶の発達していない方がよいので、 $2000^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $1200^{\circ}\text{C}$ 以下で加熱処理したものが適する。

また粉碎後のアスペクト比は、原料コークスの種類によっても異なる。コークスには易黒鉛化性のいわゆる針状コークスと、これよりも黒鉛化性の悪い非針状コークスがあることが知られている。本発明者の知見によればコークスを粉碎し、

粉末とする場合、非針状コークスがアスペクト比の小さい、即ち球状により近い粉末粒子を得るのに適していることがわかった。したがって原料コークスとしては2000℃以下、好ましくは1200℃以下で加熱処理した非針状コークスが好ましい。

コークス等の粉末を黒鉛化処理すると結晶化が進むだけでなく、同時に粒子の表面積が小さくなり、この点においても都合がよいことを見出した。例えばコークスを粉砕して得た平均粒径約10  $\mu\text{m}$ のコークス粉末の比表面積は約14  $\text{m}^2/\text{g}$ であるが、これを2800℃以上で黒鉛化すると、比表面積は2～3  $\text{m}^2/\text{g}$ となる。しかし、黒鉛化してから粉砕した場合には、粒径によっても異なるが、少なくとも5  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、場合によっては10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上になる。これに比較して、粉砕後に黒鉛化する方法では、黒鉛化するとき炭素原子が再配列され、また高温で表面の一部が蒸発することによって、表面が清浄あるいは平滑化されたため、比表面積が低下すると考えられる。

コークス等の粉砕には、高速回転粉砕機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や、各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。また、微粉砕機のスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。

これらの粉砕機を用いてコークス等を粉砕し、その際の粉砕条件の選定、及び必要により粉末を分級し、平均粒子径が好ましくは8～30  $\mu\text{m}$ の範囲に入るようにする。さらに好ましくは粒径が3  $\mu\text{m}$ 以下及び／または53  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に除去し、これらの粒子が各々5重量%以下、好ましくは1重量%以下になるようにする。3  $\mu\text{m}$ 以下の粒子及び53  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を除いた場合の平均粒径は10～25  $\mu\text{m}$ となる。

コークス粉末等を分級する方法としては、分離が可能であれば何れでも良いが、例えば、篩分法や強制渦流型遠心分級機（ミクロンセパレーター、ターボプレックス、ターボクラシファイアー、スーパーセパレーター）、慣性分級機（改良型バーチュアルインパクト、エルボジェット）等の気流分級機が使用できる。また湿式の沈降分離法や遠心分級法等も使用できる。

コークス等の粉末の黒鉛化温度は高い方が好ましいが、装置等の制約があるので、2500～3200℃の範囲が好ましい。黒鉛化方法は、コークス等の粉末を黒鉛ルツボに入れ直接通電するアチソン炉を用いる方法、黒鉛発熱体により粉末を加熱する方法等を用いることができる。

黒鉛粉末にほう素(B)を含有させる場合は、コークス等の粉末にほう素源としてB単体、 $H_3BO_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_4C$ 、BN等を添加し、よく混合して黒鉛化する。B化合物の混合が不均一だと、製品自体が不均一になるだけでなく、黒鉛化時に焼結する可能性が高くなる。しかも、Bの添加量も少ないので、これらのほう素源は50  $\mu m$ 以下、好ましくは20  $\mu m$ 以下程度の粉末にしてコークス等の粉末に混合することが好ましい。ほう素の量は、黒鉛粉末に10重量%以下を含有させれば十分であるので、コークス等に添加するほう素源の量は黒鉛化後の黒鉛粉末中にB元素として10重量%以下になるように定める。

黒鉛粉末の比表面積は上記した平均粒径の制御、微細な粒子の除去、コークス粉碎後の粉末の黒鉛化及びこれらの組み合わせにより、3  $m^2/g$ 以下とすることができる。

黒鉛粉末粒子のアスペクト比は、結晶が十分に発達していない黒鉛化前のコークス等を粉碎することにより、鱗片状の粒子を少なくすることによって小さくすることができ、また3  $\mu m$ 以下のような微粉を除くことによっても大きくなる。これらの方法によって、黒鉛粉末のアスペクト比を6以下、好ましくは5以下とすることができる。

黒鉛粉末の嵩密度は、アスペクト比が小さいもの程高くなる。粒径については、微細な粒子が多いと嵩密度は小さくなる。同じ平均粒径の粉末でも粒度分布によっても変わる。また粉碎後に黒鉛化することにより、結晶化が進むと同時に表面が平滑化され、凹凸が少なくなることによっても嵩密度が高くなる。

上記のようなアスペクト比及び平均粒径の制御、分級等による粒度分布の調整等によってタッピング嵩密度を高め0.8  $g/cm^3$ 以上、好ましくは0.9  $g/cm^3$ 以上とする。

本発明の電池は、上述の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池である。

本発明の電池において、正極材料は、金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子

あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学、第22巻、574頁、1954年」に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ や $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 等の形でLi元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このようにLi元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的にLiイオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

また柔軟で、薄膜にし易いという点では、正極材料として、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール（ポリピロリレン）及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。これらの電池あるいは電極において電極活物質として用いられる導電性高分子は、化学的あるいは電気化学的方法あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

また、その他の有機物として2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾ



ールのようなジスルフィド化合物及びこれらと導電性高分子の混合物が高容量であるため好ましい。

本発明において利用される電解液としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート等のカーボネート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン等の含硫黄または含窒素化合物、リン酸エステル類、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が挙げられる。この中で、オリゴエーテル類及びカーボネート類及びラクトン類が好ましい。

セパレーターとしては、ポリエチレン製多孔質膜(PE)、ポリプロピレン製多孔質膜(PP)、PP/PE/PP多孔質膜、及びエチレンオキサイド基を含む高分子固体電解質フィルムが使用される。

電解質塩として用いられるアルカリ金属塩の例としては、例えばLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiI、LiBF<sub>4</sub>、LiSCN、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等をあげることができる。

以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

以下の実施例、比較例に用いたコークスは非針状コークス(仮焼品)である新日鉄化学(株)製LPC-Sコークス(以下コークスAという)と針状コークス(仮焼品)である同社製LPC-ULコークス(以下コークスBという)である。夫々の実施例、比較例において上記コークス30kgを試験に供した。

(電池特性の測定)

以下の実施例、比較例における電池特性の測定にあたっては、すべて次のような電池を作成し、同条件にて行った。

黒鉛粉末に対してポリビニリデンフルオライド粉末を3重量%添加し、これに少量のN-メチルピロリドン(NMP)を用いて混練し、銅メッシュ上に圧着乾

燥して電極とした。この電極の特性を評価するために対極、参照極にリチウム金属を用いた三極セルを作製した。

電解液には1モル／リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液（体積比で1：1）を用いた。電池の組立ては、露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下に乾燥し $\text{Ar}$ 雰囲気調整したグローブボックス中で行った。電池の充放電は電位を0～1.5Vの範囲で規制し、充放電とも電流密度 $0.2\text{ mA/cm}^2$ で実施した。表において充放電効率は充電した電気容量に対して放電した電気容量の割合を示す。

#### 〔実施例1〕

コークスAをバルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して $35\mu\text{m}$ 以上の粗粉の96%（%は重量%、以下同じ）を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.0であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いる黒鉛化炉に入れて $2800^\circ\text{C}$ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\mu\text{m}$ ）を用いて黒鉛化の際凝集してわずかに生じた $53\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

本粉末は粉碎して粒子制御した後黒鉛化したものであり、比表面積、アスペクト比、嵩密度ともに良好で、塗布性に優れ、カーボン密度があげられる粉末であった。しかしホウ素（B）を使っていないだけ、放電容量は $281\text{ mA h/g}$ 程度であった。しかし比較例1と比べると放電容量は高かった。

#### 〔実施例2〕

コークスAをバルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニュー

ーマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して、 $50\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は3.9であった。この微粉碎品の一部15kgを、内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、スパルタンリユーズーを用いて解砕し14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\mu\text{m}$ ）を用いて $53\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。実施例1と同様に粉碎後黒鉛化なので、比表面積、アスペクト比、嵩密度ともに良好な粉末であった。

### 【実施例3】

ークスAをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して $50\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.0であった。この微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（ $\text{B}_4\text{C}$ ）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\mu\text{m}$ ）を用いて $53\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

この例は粉碎し、粒度調整した後、 $\text{B}_4\text{C}$ を加えて黒鉛化しているので、塗布性に優れ、かつ放電容量335mAh/g、初期効率91.%と電池性能も優れた、負極材が得られた。更に粉体抵抗が $0.0030\Omega\text{cm}$ と小さく、又酸化開始温度が631℃と高く、通常のコークス系の黒鉛化粉では得られない、導電性が優れ、安定性の優れた材料であった。

## [実施例 4]

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。

この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して50  $\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は3.9であった。この微粉碎品に、4wt%の $\text{B}_4\text{C}$ を混合し、その一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れて、2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53  $\mu\text{m}$ ）を用いて53  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。実施例3と同様に導電性が良く、安定性の優れた電極が得られる材料であった。

## [実施例 5]

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR、日本ニューマチック（株）製）で50  $\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。得られた粗粒子の一部14.4kgに炭化糊素（ $\text{B}_4\text{C}$ ）を0.6kg加えて、実施例3と同様に混合した。この微粉碎品を内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、同様の黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、ジェットミルにて微粉碎し、ティプレックス（ホソカワミクロン製）を用いて5  $\mu\text{m}$ 以下の微粉を除去した。この粉末をASTM規格270メッシュ（53  $\mu\text{m}$ ）を用いて53  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は比較例1、2と同様、黒鉛化後に微粉碎したため、アスペクト比6.1、比表面積4.1  $\text{m}^2/\text{g}$ と不十分であったが、 $\text{B}_4\text{C}$ を添加して黒鉛化しているので、放電容量345  $\text{mAh/g}$ 、初期効率89%、更に粉体抵抗0.0033  $\Omega\text{cm}$ 、酸化開始温度633℃と良好であり、性能としては、実施例3、4と同等であった。

## 〔実施例 6〕

コークス A をパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で 2 ～ 3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2 UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して、50  $\mu$ m 以上の粗粉の 95 % を除去した。ターボクラシファイアー（TC 15 N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、5  $\mu$ m 以下の粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 4.5 であった。この微粉碎品の一部 14.4 kg に炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）0.6 kg を加え、ヘンシェルミキサーにて 800 rpm で 5 分間混合した。これを内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、同様の黒鉛化炉に入れて 2850℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14 kg の粉末を得た。この粉末を ASTM 規格 270 メッシュ（53  $\mu$ m）を用いて 53  $\mu$ m 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。実施例 3、4 と同様良好な結果が得られた。

## 〔実施例 7〕

コークス A をパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で 2 ～ 3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2 UR、日本ニューマチック（株）製）で 15  $\mu$ m 以下に微粉碎した。同時にティプレックス（ホソカワミクロン製）を用いて 3  $\mu$ m 以下の微粉を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 6.2 であった。この微粉碎品の一部 14.4 kg に、B<sub>4</sub>C 0.6 kg を加えて混合後、15 kg を内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800℃ の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、スパルタンリユーズーで解砕後、この粉末を ASTM 規格 270 メッシュ（53  $\mu$ m）を用いて 53  $\mu$ m 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。本粉末は微粉であるが、粉碎後に B 添加して黒鉛化しているので、アスペクト比は 6.0 以上であるが、容量、効率、粉体抵抗、酸化開始温度はともに良好であった。

## 〔実施例 8〕

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクPン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で、平均粒径を50 $\mu$ m以下になるように粉碎した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、3.0 $\mu$ m以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.1であった。この微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、スバルタンリューサーを用いて解砕し14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53 $\mu$ m）を用いて53 $\mu$ m以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は微粉を4.1%程度含むが、粒径が大きいため、比表面積、アスペクト比等は良好で、容量、効率、粉体抵抗、酸化開始温度ともに良好である。

## 〔比較例 1〕

コークスAをそのまま同様の黒鉛化炉に入れて、2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、その一部15kgの粉末を、パルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して35 $\mu$ m以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、5 $\mu$ m以下の粒子の95%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は5.1であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53 $\mu$ m）を用いて53 $\mu$ m以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は、黒鉛化後粉碎したために比表面積が大きく、嵩密度が小さく、放電容量が小さかった。しかも粉体抵抗も0.101 $\Omega$ cmと大きかった。

## [比較例 2]

コークスAを同様の黒鉛化炉に入れて、2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、その一部15kgの粉末を、バルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で約20μmに微粉碎した。このとき連続して、50μm以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、8μm以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は5.4であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53μm）を用いて53μm以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。実施例1と同様に、黒鉛化後粉碎したが比表面積が大きく、嵩密度が小さいため、放電容量があがらない。

## [比較例 3]

コークスBをバルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で15μm以下に微粉碎した。このとき連続して、10μm以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、1.0μm以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は7.8であった。この微粉碎品の一部15kgを、内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛化炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53μm）を用いて53μm以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は粉碎後、黒鉛化した。実施例1、2と比較すると比表面積が大きいため、放電容量が非常に悪い。

## [比較例 4]

コークスBをバルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下

の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2 UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC 15 N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は6.4であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて $2800^{\circ}\text{C}$ の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末のアスペクト比は6.4と大きいため、嵩密度は $0.71\text{ m}^3/\text{g}$ と小さかった。

〔比較例5〕

コークスBをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2 UR、日本ニューマチック（株）製）で平均粒径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように微粉碎した。このときの粒子の平均アスペクト比は6.0であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーター黒鉛化炉に入れて $2800^{\circ}\text{C}$ の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末を、ASTM規格270メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて、 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は、粒径は大きい、微粉が多く嵩密度は小さかった。



表1

	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表 面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	7 $\times$ 6 $\times$ 外形比	嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5 $\mu\text{m}$ 以下 (重量%)	53 $\mu\text{m}$ 以上 (重量%)	格子間隔 (Co値) ( $\text{\AA}$ )	B含有量 (重量%)	電気 比抵抗 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	酸化開 始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	放電 容量 $\text{mAh/g}$	初期 効率 (%)
実施例 1	11	2.54	4.0	0.98	0.2	0	6.733	0	0.091	572	281	80
実施例 2	21.4	1.74	3.9	1.1	0	0	6.740	0	0.088	573	289	87
実施例 3	20.6	1.34	4.0	1.0	0	0.2	6.717	0.98	0.0030	631	335	91
実施例 4	20.5	1.99	3.9	0.97	0.3	0	6.716	1.3	0.0031	633	335	91
実施例 5	22.5	4.10	6.1	0.89	0	0	6.716	2.10	0.0033	633	345	89
実施例 6	21.4	2.03	4.5	1.02	0	0	6.717	2.12	0.0034	632	339	91
実施例 7	8.5	2.92	6.2	0.80	0	0	6.720	1.09	0.0031	628	321	88
実施例 8	29.0	2.82	4.1	0.81	4.1	0	6.715	0.97	0.0030	631	341	91
比較例 1	10.6	9.26	5.1	0.67	0.4	0	6.735	0	0.101	569	278	81
比較例 2	20.5	6.14	5.4	0.77	0	0	6.737	0	0.096	571	279	85
比較例 3	7.8	13.1	7.8	0.65	6.6	0	6.734	0	0.089	570	267	77
比較例 4	20.5	2.31	6.4	0.71	0	0	6.743	0	0.051	575	252	85
比較例 5	31.1	2.92	6.0	0.78	2.5	0.1	6.733	0	0.078	572	240	83

#### 産業上の利用可能性

本発明の黒鉛粉末を負極に用いたリチウム電池は、放電容量が大きく、サイクル特性（電池寿命）が良好であり、かつ初期充放電効率（最初の1～3回位の充電容量に対する放電容量）が高い。

## 請求の範囲

1. 比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アスペクト比が6以下、タッピング嵩密度が $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
2. 黒鉛粉末の酸化開始温度が $600^\circ\text{C}$ 以上である請求の範囲第1項に記載のリチウム電池用炭素材料。
3. 黒鉛粉末を加圧し、該粉末の嵩密度を $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ としたときの加圧方向に対して、直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下である請求の範囲第1項または第2項に記載のリチウム電池用炭素材料。
4. タッピング嵩密度が $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、酸化開始温度が $600^\circ\text{C}$ 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
5. 比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求の範囲第4項記載のリチウム電池用炭素材料。
6. アスペクト比が6以下である請求の範囲第4項または第5項に記載のリチウム電池用炭素材料。
7. 比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、タッピング嵩密度が $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の黒鉛粉末であって、該粉末を加圧し、粉末の嵩密度を $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ としたときの加圧方向に対して、直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下であるリチウム電池用炭素材料。
8. 黒鉛粉末の平均粒径が $8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載のリチウム電池用炭素材料。
9. 黒鉛粉末の平均粒径が $8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である請求の範囲第3項記載のリチウム電池用炭素材料。
10. 黒鉛粉末が粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下及び／または $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載のリチウム電池用炭素材料。
11. 黒鉛粉末が粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下及び／または $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない請求の範囲第3項記載のリチウム電池用炭素材料。
12. 黒鉛粉末が粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下及び／または $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に

含まない請求の範囲第8項記載のリチウム電池用炭素材料。

13. 黒鉛粉末が粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下及び／または  $53\ \mu\text{m}$  以上の粒子を実質的に含まない請求の範囲第9項記載のリチウム電池用炭素材料。

14. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載のリチウム電池用炭素材料。

15. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第3項記載のリチウム電池用炭素材料。

16. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第8項記載のリチウム電池用炭素材料。

17. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第9項記載のリチウム電池用炭素材料。

18. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第10項記載のリチウム電池用炭素材料。

19. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第11項記載のリチウム電池用炭素材料。

20. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第12項記載のリチウム電池用炭素材料。

21. 黒鉛粉末の  $C_{\text{O}}$  値が  $6.745\ \text{\AA}$  以下である請求の範囲第13項記載のリチウム電池用炭素材料。

22. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載のリチウム電池用炭素材料。

23. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第3項記載のリチウム電池用炭素材料。

24. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第8項記載のリチウム電池用炭素材料。

25. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第9項記載のリチウム電池用炭素材料。

26. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第10項記載のリチウム電池用炭素材料。

27. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第11項記載のリチウム電池用炭素材料。
28. 請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載の黒鉛粉末を主原料とし、ポリビニリデンフルオライド粉末を添加、混練した電池負極用ペースト。
29. 請求の範囲第3項に記載の黒鉛粉末を主原料とし、ポリビニデンフルオライド粉末を添加、混練した電池負極用ペースト。
30. 請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池。
31. 請求の範囲第3項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池。
32. 請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料としたリチウム電池。
33. 請求の範囲第3項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料としたリチウム電池。

1/1

図 1

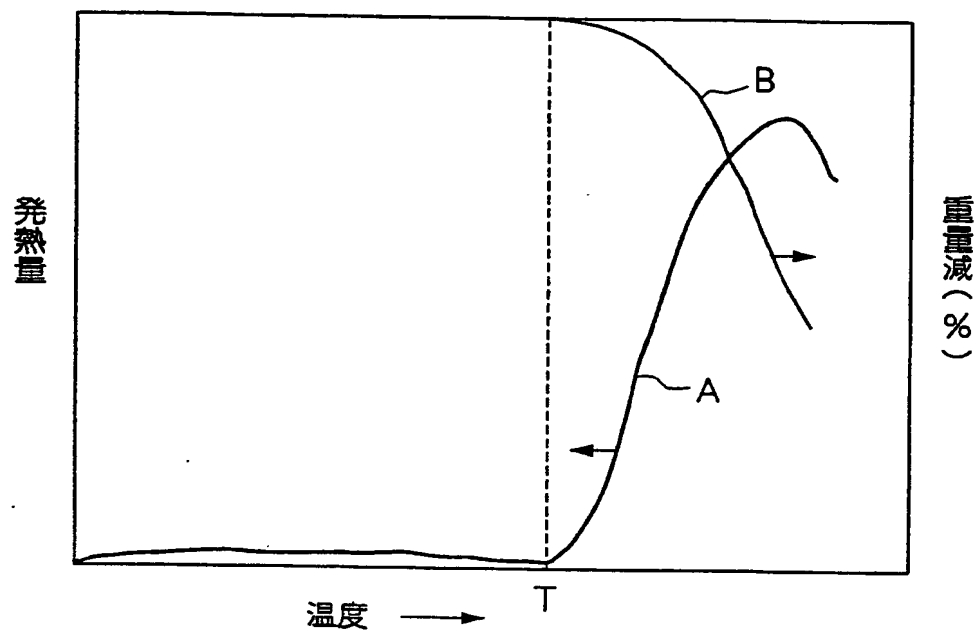
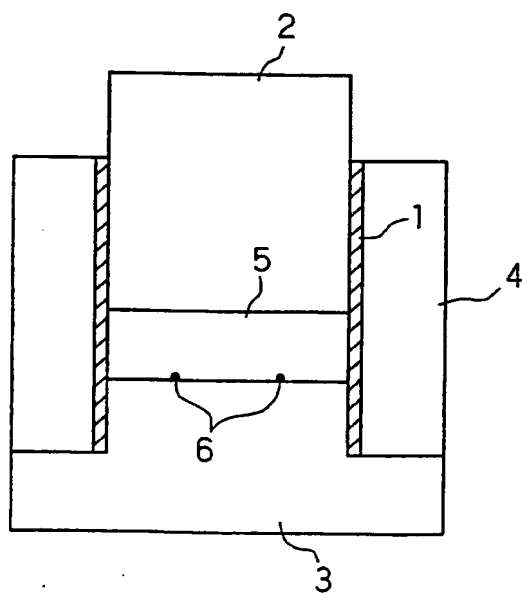


図 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05614

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-306489, A (Sony Corporation), 28 November, 1997 (28.11.97), Claim 2; column 6, line 40 to column 9, line 7 (Family: none)	1-21, 28-33 22-27
Y	JP, 10-188959, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), column 3, line 13 to column 4, line 43 (Family: none)	1-33
Y	JP, 8-31422, A (Nippon Steel Corporation), 02 February, 1996 (02.02.96), Claims 1-4 (Family: none)	1-33
Y	JP, 9-306495, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claims 1, 2	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 14 December, 1999 (14.12.99)

Date of mailing of the international search report  
 28 December, 1999 (28.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05614

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国実用新案登録公報 1996-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 9-306489, A(ソニー株式会社), 28.11月.1997(28.11.97) 請求項 2, 第6欄第40行目~第9欄7行目(ファミリーなし)	1-21, 28-33 22-27
Y	JP, 10-188959, A(日立化成株式会社), 21.7月.1998(21.07.98) 第3欄第13行目~第4欄第43行目(ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 8-31422, A(新日本製鐵株式会社), 2.2月.1996(02.02.96) 請求項 1~4(ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 9-306495, A(三洋電機株式会社), 28.11月.1997(28.11.97) 請求項 1, 2	1-33

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.12.99

国際調査報告の発送日 28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
高木 正博

4 X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**